

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.⁶

G02B 5/30

C08J 5/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98800313.9

[43] 公开日 1999 年 6 月 23 日

[11] 公开号 CN 1220735A

[22] 申请日 98.3.17 [21] 申请号 98800313.9

[30] 优先权

[32] 97.3.19 [33] JP [31] 65842/97

[86] 国际申请 PCT/JP98/01119 98.3.17

[87] 国际公布 WO98/41887 日 98.9.24

[85] 进入国家阶段日期 98.11.19

[71] 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 矶崎幸德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 偏光膜

[57] 摘要

本发明提供一种偏光膜,它由一种以聚合度 2000 以上的聚乙烯醇作为材料使用而获得的、具有聚亚乙烯基结构的聚乙烯醇衍生物形成,其二色性比为 2.0 以上。本发明的偏光膜在可见光谱范围内的偏光性能优良,在高温高湿下长期放置的场合下耐久性优良。本发明的偏光膜可以有效地用作 LCD 导航系统或 LCD 电视等的温度或湿度变化得大的车载 LCD 用偏光板。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

受理日期 9月29日 18时35分

99-11-19

权 利 要 求 书

1. 一种偏光膜, 它由一种以聚合度 2000 以上的聚乙烯醇作为材料使用而获得的、具有聚亚乙烯基结构的聚乙烯醇衍生物形成, 其二色性比为 20 以上。

5 2. 权利要求 1 中所述的偏光膜, 其中, 可见光吸收光谱范围内的最大吸收波长为 500 nm 以上。

3. 权利要求 1 或 2 中所述的偏光膜, 其中, 聚乙烯醇的皂化度 90 mol % 以上。

10

说明书

偏光膜

技术领域

- 5 本发明涉及一种由具有聚亚乙烯基结构的聚乙烯醇衍生物形成的偏光膜。

背景技术

- 具有光透过和遮蔽功能的偏光板，与具有光开关功能的液晶一起，为液晶显示器（LCD）的基本构成要素。作为LCD的适用领域，除了早期时候的袖珍计算器以及手表等小型设备等之外，还有膝上型个人计算机、文字处理器（word processors）、液晶彩色放映机、车载用导航系统、液晶电视和室内外的计测仪表等。LCD可在低温-高温、低湿度-高湿度的宽广条件下使用。因此，要求一种耐湿热性等的耐久性和偏光性能优良的偏光板。

- 15 偏光板是在由聚乙烯醇（以下简称为PVA）薄膜获得的偏光膜的两面贴上三醋酸纤维素等支持板上构成的。作为偏光膜，已知有用碘等将PVA膜染色而成的碘系偏光膜、用二色性染料等将PVA膜染色而成的染料系偏光膜、由使PVA膜发生脱水反应而获得的具有聚亚乙烯基结构的PVA衍生物形成的偏光膜（美国专利2,173,304号）。

- 20 碘系偏光膜或染料系偏光膜的偏光性能优良，但耐久性差。另外，由具有聚亚乙烯基结构的聚乙烯醇衍生物形成的偏光膜，其耐久性优良，但偏光性能差。

发明的公开

- 本发明的目的在于，提供一种耐久性和偏光性能皆优良的偏光膜。
- 25 为了解决上述课题而进行了深入的研究，其结果发现这样一种偏光膜，它由一种以聚合度2000以上的聚乙烯醇作为材料使用而获得的、具有聚亚乙烯基结构的聚乙烯醇衍生物形成，其二色性比为20以上，至此完成本发明。

实施发明的最佳方案

- 30 以下更详细地说明本发明。
- 作为本发明偏光膜材料使用的PVA，其聚合度为2000以上，优选

2800 以上, 更优选 3000 以上, 特别优选 3500 以上。增加聚合度可提高耐久性和偏光性能。从成膜性观点看, 聚合度的上限优选为 30000。PVA 的聚合度按 JIS-K-6726 测定。

从偏光性能和耐久性的观点看, PVA 的皂化度优选 90 mol % 以上, 更优选 98 mol % 以上, 更优选 99 mol % 以上, 特别优选 99.5 mol % 以上。

偏光膜的二色比为 20 以上, 优选 25 以上, 特别优选 30 以上, 作为提高二色比的方法, 优选在低氧气氛下将含有脱水促进剂的高聚合度 PVA 膜以高拉伸倍率干热拉伸的方法。

10 偏光膜的可见光吸收光谱(波长: 380 ~ 780 nm)范围内的最大吸收波长优选 500 nm 以上, 更优选 520 nm 以上, 特别优选 540 nm 以上。最大吸收波长的上限优选为 650 nm, 更优选为 620 nm。作为材料使用的 PVA 的聚合度越大, 其最大吸收波长越易向高波长一侧移动。

15 最大吸收波长在上述范围内的场合下, 可以认为形成聚亚乙烯基结构的共轭双键的亚乙烯基单元数为 15 ~ 30 个左右。

作为 PVA 的制造方法, 可以举出将醋酸乙烯酯等乙烯酯系单体通过自由基聚合获得的聚乙烯酯系聚合物用碱催化剂或酸催化剂皂化的方法。

20 作为乙烯酯系单体的聚合方法, 可以举出本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等。为了获得聚合度 4000 以上的 PVA, 优选本体聚合或乳液聚合。作为聚合催化剂, 可以举出偶氮系催化剂、过氧化物系催化剂、氧化还原系催化剂等。

25 作为乙烯酯单体, 可以举出甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、安息香酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、三氯醋酸乙烯酯和支链烷烃羧酸乙烯酯等。其中, 优选醋酸乙烯酯。

乙烯酯单体也可以与可共聚的共聚单体共聚。

30 作为共聚单体, 可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯等烯烃类; 丙烯酸及其盐; 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯等丙烯酸酯类; 甲基丙烯酸及其盐; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基

丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯等甲基丙烯酸酯类；丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺丙烷磺酸及其盐、丙烯酰胺丙基二甲胺及其盐或其季铵盐、N-羟甲基丙烯酰胺及其衍生物等丙烯酰胺衍生物；甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙烷磺酸及其盐、甲基丙烯酰胺丙基二甲胺及其盐或其季铵盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺及其衍生物等甲基丙烯酰胺衍生物；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等乙烯基醚类；丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类；氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯等卤代乙烯；醋酸烯丙酯、烯丙基氯等烯丙基化合物；马来酸及其盐或其酯、乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基甲硅烷基化合物、醋酸异丙烯酯等。

作为PVA的其他制造方法，可以是使叔丁基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、三甲基甲硅烷基乙烯基醚等的聚乙烯基醚系聚合物水解的方法。

在制造本发明的偏光膜时，可将聚合度2000以上的PVA制膜获得的PVA膜作为材料使用。作为PVA膜的制膜方法，可以举出在树脂膜、干燥鼓或干燥带上使PVA溶液流延的流延法或模铸法。作为PVA的溶剂，可以举出水、有机溶剂或水与有机溶剂的混合液。作为有机溶剂，可以举出二甲亚砆、苯酚、甲醇、乙醇等，可以根据需要，向PVA溶液中添加增塑剂、表面活性剂、二色性染料、无机盐类等。可以根据需要对PVA膜进行热处理。PVA膜的厚度，优选为5~500 μm，更优选为30~200 μm。

作为偏光膜的制造工序，有PVA膜的预膨润处理、生成聚亚乙烯基结构的脱水处理、单向拉伸处理（单向拉伸中，多数场合下同时进行脱水处理。）、用硼化合物等进行固定处理、干燥处理等。还可根据需要进行热处理。各处理工序的顺序和次数没有限制。

作为使PVA膜形成聚亚乙烯基结构的脱水处理，可以举出将含有脱水促进剂的PVA膜拉伸的方法或使已被拉伸的PVA膜中含有脱水促进剂并加热的方法。作为使PVA膜中含有脱水促进剂的方法，可以举出将PVA膜浸渍到含有脱水促进剂的水溶液中的方法。将PVA膜放置在

气体状脱水促进剂的气氛中的方法、用含有脱水促进剂的 PVA 溶液制膜的方法。作为脱水促进剂，可以举出盐酸、硫酸等质子酸、氯化锡、溴化锡等卤化锡。脱水促进剂的添加量，优选为 PVA 的 0.001 - 10 重量%，如果脱水促进剂的量少于上述范围，则难以获得偏光性能。另一方面，如果脱水促进剂的量多于上述范围，则难以有效地脱水。作为脱水促进剂的添加时期，可以举出在制膜时、在单向拉伸之前、在脱水处理之前。应予说明，将脱水促进剂添加到 PVA 膜的制膜原液中的场合下，如果制膜时的干燥温度过高，则 PVA 可能会受到热氧化，因此需要注意。

10 作为单向拉伸的方法，可以举出干热拉伸、湿式拉伸、在温水中拉伸、在吸水的状态下在空气中拉伸等方法。

干热拉伸时的拉伸温度优选 100℃ 以上，更优选 120℃ 以上，特别优选 140℃ 以上。拉伸温度的上限优选为 250℃，还优选为 230℃，更优选为 220℃。应予说明，拉伸温度可以根据拉伸中的拉伸状态来改变。另外，干热拉伸由于可能会由于 PVA 的氧化而产生着色，因此优选在氮气气氛下或在真空中等低氧气气氛下进行。干热拉伸中，PVA 膜变成具有偏光性能的着色膜。

湿式拉伸时的拉伸温度优选 20℃ 以上，更优选 40℃ 以上，特别优选 50℃ 以上。拉伸温度的上限优选为 90℃，更优选为 80℃。应予说明，如果仅通过湿式拉伸，则难以生成聚亚乙烯基结构，因此有必要另外进行加热处理。

在拉伸温度低的场合下，难以达到高倍率拉伸，因此难以提高偏光性能。另一方面，在拉伸温度高的场合下，拉伸过程中膜易被拉断。应予说明，分两次进行拉伸的场合下，可以分别改变拉伸方法。

25 拉伸倍率优选为 4 倍以上，更优选为 5 倍以上。拉伸倍率变大，则最大吸收波长向高波长一侧移动，光学特性提高。从均一拉伸性的观点看，拉伸倍率的上限优选为 10 倍，更优选为 9 倍。

拉伸造成的脱水处理（生成聚亚乙烯基结构）不充分的场合下，可在进一步添加脱水促进剂之后，对膜进行加热来进行脱水处理。脱水处理的温度优选为 90 - 180℃，更优选为 130 - 170℃。

30 作为 PVA 的脱水量，当 PVA 膜的厚度为 30 - 100 μm 的场合下，优选为 PVA 膜的 1 - 5 重量%。如果 PVA 的脱水量少，则可见光的吸

收量降低，不能获得充分的偏光性能。另一方面，如果脱水量过多，则可见光的吸收量过度，难以获得适度透明的偏光膜，分子间发生交联反应，共轭双键数减少，而且膜发生脆化。

偏光膜中残存脱水促进剂的场合下，由于在高温下放置时偏光性能可能会发生改变，因此，可以通过将其浸渍在水、弱碱性水溶液、含水甲醇、食盐水等无机物水溶液中来除去脱水促进剂。

优选在使PVA中形成聚亚乙烯基结构之后，浸渍在含有通常为1~6重量%硼化合物（例如硼酸）的固定处理浴中，该固定处理可根据所要求的耐水性水平来进行。固定处理浴的温度优选为20~70℃。从固定处理浴中取出后的干燥温度优选为30~80℃，可以在将膜干燥之后，再在50~150℃下进行热处理。

本发明的偏光膜的厚度优选为5~200 μm，更优选为10~100 μm。

为了使本发明的偏光膜获得更充分的耐水性，可以在其两面或一面上贴上透明且具有机械强度的保护膜，制成偏光板。作为保护膜，可以使用通常的醋酸纤维素系薄膜、丙烯酸系薄膜、聚酯系薄膜等。

以下，用实施例来具体地说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限制。应予说明，实施例中的“%”和“份”，如果没有特别说明，则分别表示“重量%”和“重量份”。

偏光膜中的聚亚乙烯基结构是采用紫外可见光光谱测定在可见光吸收光谱（波长：380~780 nm）范围内的最大吸收波长来确认。

偏光膜的透过度、偏光度和二色性比，按照日本电子机械工业会规格（EIAJ）LD-201-1983，使用分光光度计，以C光源、2度视野来测定计算。

应予说明，偏光膜通常以层叠保护膜的状态来使用，但以下实施例中，在没有保护膜、单独为偏光膜的状态下进行测定。

实施例1

将厚度100 μm的PVA膜（聚合度4000，皂化度99.9 mol%）在20℃的硫酸水溶液（0.01当量）中浸渍10分钟，在20℃下干燥30分钟，在190℃的氮气中在单轴方向上拉伸至6.8倍。接着，在4%的硼酸水溶液中浸渍10分钟，同时进行盐酸的除去和固定处理。最后，在40℃的暖风中干燥，获得厚度为20 μm的具有聚亚乙烯基结构的偏光

膜。对偏光膜的评价结果示于表 1 中。

实施例 2

将厚度 75 μm 的 PVA 膜 (聚合度 9000, 皂化度 99.9 mol %) 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 的硫酸水溶液 (0.01 当量) 中浸渍 10 分钟。在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 分钟。
5 在 220 $^{\circ}\text{C}$ 的氮气中在单轴方向上拉伸至 6.5 倍。接着, 用蒸馏水洗涤。
最后, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的暖风中干燥, 获得厚度为 18 μm 的具有聚亚乙烯基结构的偏光膜。对偏光膜的评价结果示于表 1 中。

实施例 3

将厚度 75 μm 的 PVA 膜 (聚合度 2600, 皂化度 99.7 mol %) 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 的硫酸水溶液 (0.1 当量) 中浸渍 10 分钟。在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 分钟。
10 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 的氮气中在单轴方向上拉伸至 5.2 倍。接着, 用蒸馏水洗涤。
最后, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的暖风中干燥, 获得厚度为 24 μm 的具有聚亚乙烯基结构的偏光膜。对偏光膜的评价结果示于表 1 中。

比较例 1

将厚度 100 μm 的 PVA 膜 (聚合度 1700, 皂化度 99.9 mol %) 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 的硫酸水溶液 (0.5 当量) 中浸渍 10 分钟。在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 分钟。
15 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中在单轴方向上拉伸至 4.3 倍。接着, 用蒸馏水洗涤。
最后, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的暖风中干燥, 获得厚度为 51 μm 的具有聚亚乙烯基结构的偏光膜。对偏光膜的评价结果示于表 1 中。

20 比较例 2

将厚度 75 μm 的 PVA 膜 (聚合度 4000, 皂化度 99.7 mol %) 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 的染色水溶液 (碘 0.2 g/L、碘化钾 20 g/L、硼酸 40 g/L) 中浸渍 3 分钟。接着, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的硼酸水溶液 (40 g/L) 中在单轴方向上拉伸至 4 倍。
25 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 的处理水溶液 (碘化钾 20 g/L、硼酸 40 g/L、氯化锌 10 g/L) 中浸渍 4 分钟。最后, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的暖风中干燥, 获得厚度为 16 μm 的 (无聚亚乙烯基结构的) 碘系偏光膜。对偏光膜的评价结果示于表 1 中。

表 1

	放置前的光学特性				放置后的光学特性 (放置条件: 80℃, 90% RH, 1000小时)		
	透过度 (%)	偏光度 (%)	二色性比	最大吸收波长 (nm)	透过度 (%)	偏光度 (%)	二色性比
实施例 1	42.9	98.8	33	580	43.7	95.1	24
实施例 2	42.5	99.2	34	590	43.0	97.0	26
实施例 3	36.4	99.6	20	560	37.8	96.0	14
比较例 1	40.0	77.2	7	490	42.9	58.1	4
比较例 2	43.4	99.1	38	-	9.07	0.0	1

99.11.19

产业上的利用可能性

本发明的偏光膜在可见光光谱范围内的偏光性能优良，在高温高湿下长期放置的场合下耐久性优良。本发明的偏光膜可以有效地用作 LCD 导航系统或 LCD 电视等的温度或湿度变化很大的车载 LCD 用偏光板。